

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-266280

(43)Date of publication of application : 24.10.1989

(51)Int.Cl.

D06M 15/21

// C08G 61/12

D01F 8/14

D01F 8/16

(21)Application number : 63-092215

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.04.1988

(72)Inventor : MIZUKI TATSURO  
WATANABE KOJI

## (54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE YARN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain electrically conductive yarn having excellent frictional resistance and excellent durability of stability even under dyeing conditions, by forming dents having specific width and depth on the surface of yarn and attaching a pyrrole polymer to the dents.

**CONSTITUTION:** In spinning of yarn comprising synthetic yarn or regenerated yarn, a polymer is delivered by using a spinneret having a modified section to form dents having  $\geq 1\%$  width and  $\geq 1\%$  depth on the surface of yarn. Then the yarn is immersed in a solution of an oxidizing agent such as preferably ferric chloride in methanol, the oxidizing agent is permeated into the dents while applying ultrasonic wave, attached to the dents, the yarn is exposed to pyrrole vapor ( $110^{\circ}\text{C}$ ) and a pyrrole polymer is formed on the dents and attached to the dents.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-266280

⑮ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月24日

D 06 M 15/21  
 // C 08 G 61/12  
 D 01 F 8/14

NL J

7438-4L  
 8215-4J  
 A-6791-4L  
 C-6791-4L

8/16

6791-4L 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性繊維の製造方法

⑯ 特 願 昭63-92215

⑰ 出 願 昭63(1988)4月14日

⑱ 発 明 者 水 木 達 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
 場内

⑲ 発 明 者 渡 辺 幸 二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
 場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性繊維の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 繊維表面にくぼみを有する繊維の該くぼみ部  
 へ、ピロールの重合物を付着させることを特徴と  
 する導電性繊維の製造方法。

(2) くぼみの大きさが、幅 1ミクロン以上、深さ  
 1ミクロン以上である請求項1記載の導電性繊維  
 の製造方法。

(3) くぼみ部へのピロール重合物の付着が、該く  
 ぼみ部へ酸化剤を付着させた後、ピロールを接触  
 させることによりなされる請求項1記載の導電性  
 繊維の製造方法。

(4) くぼみ部への酸化剤の付着が、該酸化剤のアル  
 コール溶液を用いてなされる請求項3記載の導  
 電性繊維の製造方法。

(5) くぼみ部へ酸化剤を付着させるにあたり、酸  
 化剤を含む溶液にくぼみを有する繊維を含浸後、  
 超音波をかける請求項3または4記載の導電性繊維

の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ピロール重合物が付着した導電性繊維  
 の製造方法に関するものである。さらに詳しく  
 は、染色条件下において安定で、かつ耐摩擦性、  
 耐洗濯性、耐久性に優れた導電性繊維の製造方法  
 に関するものである。

(従来の技術)

導電性高分子を用いて繊維に導電性を付与する  
 ことは、通常の導電性無機微粒子を繊維に混合ま  
 たは付着させた導電性繊維に比べて、導電率が高  
 い、製法が容易などの特徴がある。特に、ピロー  
 ルの重合物を用いた場合はドーピングなしでも高  
 い導電性が得られるのみならず、安定性も高いた  
 め、注目を集めている。

特開昭63-20361号公報には、塩化第二鉄を含有  
 する高分子化合物で形成した基体とピロールを接  
 触し、ピロールを重合して基体の表面および内部  
 に導電性重合体を生成させる方法が示されている。

しかし、本方法は、導電性と透明性の両者を求めるため、高分子中に塩化第二鉄を分散させなければならず、工程が複雑である上、水溶性の高分子以外には適用が困難という欠点があり、さらには基材となる高分子の特性を損ねるという欠点があった。

特開昭63-42972号公報には、合成繊維からなる布帛を塩化第二鉄水溶液に含浸し、この塩化第二鉄水溶液を含浸せる布帛にピロール蒸気を接触させて布帛にポリピロール層を形成させる方法、また特開昭61-282479号公報には、合成重合体からなる繊維表層部にピロールを含浸後沃素溶液を作用させピロールの酸化重合物と沃素置換とを同時に行い導電性を付与する方法が示されている。しかし、いずれにおいても、導電性を有するピロール重合体もしくはポリピロールはほとんどが繊維の表面に付着しているのみであるので、耐摩擦性に劣り、使用時ににおいてピロール重合物が脱離し、導電性が低下するという欠点を有していた。さらに、後者の方法においては、処理時間が長く、ま

た過剰に付着した沃素が繊維や繊維が接触する他の物質の特性を劣化させるという問題点も生じていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はかかる課題を解決し、高い導電性を有し、かつ染色条件下でも安定で、さらには使用時の耐摩擦性、耐洗濯性、耐久性に著しく優れた導電性繊維を容易に提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために本発明は、次の構成を有する。

- (1) 繊維表面にくぼみを有する繊維の該くぼみ部へ、ピロールの重合物を付着させることを特徴とする導電性繊維の製造方法。
- (2) くぼみの大きさが、幅 1ミクロン以上、深さ 1ミクロン以上である請求項1記載の導電性繊維の製造方法。
- (3) くぼみ部へのピロール重合物の付着が、該くぼみ部へ酸化剤を付着させた後、ピロールを接触

させることによりなされる請求項1記載の導電性繊維の製造方法。

(4) くぼみ部への酸化剤の付着が、該酸化剤のアルコール溶液を用いてなされる請求項3記載の導電性繊維の製造方法。

(5) くぼみ部へ酸化剤を付着させるにあたり、酸化剤を含む溶液にくぼみを有する繊維を含浸後、超音波をかける請求項3または4記載の導電性繊維の製造方法。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明でいう繊維とは、特に制限はないが、本発明に必須であるくぼみを付与するには、合成繊維や再生繊維がより好ましい。具体的には、ポリアリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、シリコン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリスルホン、ポリフ

ェニレンサルファイド、ポリウレタン、ポリアクリル酸などの合成繊維や、セルロース、セルロース誘導体などの再生繊維が挙げられる。

本発明でいう繊維表面のくぼみとは、該くぼみ部にピロールの重合物を付着させ、ピロール重合体が外的要因の摩擦などにより、繊維から脱離することを防ぐと同時に、場合により断面異形化による表面のギラツキを緩和し、よりマイルドな光沢に変える効果を有するために存在する形状のものをものをいう。高い導電性を有するピロールの重合物が繊維軸方向につながって存在するためには、くぼみは繊維軸と平行にかつ筋状で存在することが好ましい。

該くぼみを有する繊維の断面形状は取扱いの面から線または点対称であることが好ましいが、特にそうでなくてもよい。

くぼみは、最低一つあれば、そのくぼみに存在するピロール重合物でかなりの導電性が得られるが、目的の導電性に応じてピロール重合物が存在する筋状のくぼみを複数本存在させて導電性を高

めても差しかえない。筋は導電性を損なわない程度に連続していれば特に長くつながっている必要はない。実質的には数cm以上あれば充分である。くぼみが多いと、繊維の強度を損なうばかりでなく、使用している繊維の色が、ピロールの重合物の色である黒色に支配され、外観上好ましくない。しかし一方では筋を分散させた方が、前述の表面のギラツキを抑える効果が高くなる。さらに、最終的にピロール重合物が薄く付着するため、黒色が押えられより好ましい。

かかるくぼみの大きさは、小さすぎるとピロールの重合物が存在しにくい。そのくぼみの最大幅と最大深さはそれぞれ、1ミクロン以上であることが好ましい。くぼみの形状はとくに制限はない。従って用いる繊維形状も特に制限なく、例えばまゆ形、星形、凹形、T形、C形、十形などが挙げられる。ピロールの重合を進めるためには、該くぼみのすくなくとも一部は繊維表面に出ていることが必要であるが、生成したピロール重合物が摩擦などにより脱離しないことが必要であるので、

し、次いで該重合物をバインダーを用いて繊維表面のくぼみに接着させる方法が挙げられる。

さらには、くぼみに直接ピロール重合物を作成する方法も挙げられる。すなわち、酸化剤の存在下で該くぼみを有する繊維をピロールに接触させることでピロール重合物が得られる。具体的には、酸化剤を含む溶液に上記繊維を含浸させることで酸化剤を繊維に付着させた後、ピロールに接触させるなどで行いうる。本方法は、作業の容易さの点などからより好ましくなる。また、くぼみを有する繊維を束状で処理する時には、酸化剤を付着させるときに、超音波をかけるなどして、束内部の繊維のくぼみに速やかに酸化剤溶液を浸透させることはより好ましい。

本発明でいう酸化剤とは、ピロールを重合させるにあたって触媒として作用するばかりでなく、時としてドーピング剤として作用するものでありとくに制限はないが、ピロールの重合速度の点などから好ましい物質として、各種金属塩、特に金属塩化物が挙げられる。具体例としては、塩化鉄、

繊維断面におけるくぼみの外周はできるだけ繊維の内部にとり込まれておくことが好ましい。具体例として第1図(a)～第1図(i)に示す形状が挙げられるが、これは代表例を示したにすぎずこの限りではない。

かかるくぼみの作成方法には、種々の方法が考えられる。一つは、繊維を紡糸する際に異形断面の口金を用いてポリマーを吐出させることで達成される。また、2種類以上のポリマーを用いて、いわゆるブレンド紡糸や、複合紡糸を行うことでも容易に達成される。これは、筋状に分散したポリマーを溶出などの手段で除くことで目的のくぼみを有する繊維を得るものである。さらには、紡糸で得られた繊維表面を溶剤で表面処理するなどによっても目的のくぼみを有する繊維は得られる。

本発明において、上記くぼみにピロール重合物を付着させる方法は、通常のピロール重合法がそのまま適用できる。

その一方法として、あらかじめ公知の電解重合法や化学重合法などによりピロール重合物を製造

塩化錫、塩化亜鉛、塩化モリブデン、塩化アンチモン、塩化アルミニウムなど種々のものが使用可能であり、塩化第二鉄がより好ましい。場合によっては、酸化剤や助触媒を共存させてもさしかえない。この例として、酸化マンガン、酸化鉛、塩化銅などが挙げられる。さらに、数種の金属塩化物を組み合わせて使用したり、必要に応じて添加物を加えてもよい。

また、金属化合物を溶解させる溶剤は、特に制限なく、水、アルコールなど種々のものが使用可能であるが、例えば塩化第二鉄を用いる場合には、繊維との濡れ性の点からは、モノあるいは多価アルコールが好ましく、乾燥が容易で扱い易いといった点からはメタノール、エタノールなどがより好ましい。

本発明でいうピロール重合物は、導電性を有する高分子であり、重合を促進する酸化剤の存在下でピロールを重合することで得られるものである。通常はポリピロールを指すが、その副生成物を含んでもよい。さらには、導電性を有すればポリピ

ロールの誘導体でもよい。

接触は液体ピロール中への該繊維の含浸、ピロール蒸気中への該繊維の設置等により達成される。不純物の廃除、合成速度の制御、合成量の制御、コストの点からピロール蒸気中へさらす方法がより好ましい。

ピロール蒸気中へ金属化合物含有繊維を設置する温度は、ピロールの蒸気圧がある程度あればよい。このときのピロールの温度としては、0～130℃が好ましい。繊維全体に均一にピロール蒸気を充てるためには、50～130℃が好ましく、90～120℃がより好ましい。蒸気温度が低いとピロールの蒸発量が少なく、鉛直方向に蒸気分布のむらが生じるばかりか、蒸発速度が遅く、時間がかかってしまう。また、必要以上の高温は何ら得策ではない。

反応時間は、付着した塩化物の量および目的とする導電程度に左右されるが、数秒から数分で十分である。

本発明では、特に透明性を求める必要がない場

て説明する。

なお、実施例中に記載の抵抗値は全て体積比抵抗で示している。

(実施例)

実施例1

ポリエチレンテレフタレートをA成分、ポリスチレンをB成分とし、米国特許3188689号に記載する口金を用いて複合紡糸を行い複合繊維を得た。次いで、該繊維をトリクレン浴に含浸することでポリスチレンを除去し、第1図(a)に示す異形断面を有する繊維を得た。

次いで、メチルアルコールを溶剤とした20%の塩化第二鉄溶液中に該繊維を超音波をかけつつ10分間含浸した後、70℃で5分乾燥し、メタノールを除去し、繊維表面のくぼみに塩化第二鉄を付着させた。

該塩化第二鉄付着繊維を液温110℃のピロール液面上10cmにさらしピロールの蒸気をあてたところ、数秒で該繊維は黒色に変色し、ピロールの重合物生成が認められた。

合は、特開昭63-20361号公報のごとく処理条件は制限されることはない。

かかる処理により、繊維くぼみ内にピロール重合物が生成し、優れた導電性繊維が得られる。また、該導電性繊維においては、導電性を生じさせるピロール重合物が繊維表面のくぼみに存在するため、染色条件下や使用時、洗濯時において機械的摩擦で該重合物が脱離することなく、耐久性に優れた導電性繊維を得ることができる。

また、本発明により得られた導電性繊維を他の繊維と組み合わせて全体として導電性、制電性を持たせることはもちろん可能でこの場合には、全体としての風合、外観を損なうことがなくより好ましい。

本発明の導電性繊維は、静電気が問題となり、制電性が必要となる衣料分野やカーペットなどの産業用途、導電性を必要とする産業分野、コンピュータ分野など電磁気遮蔽が必要となる用途に適する。

以下、本発明による導電性繊維を実施例を用い

該繊維の表面をSEMにより観察したところ、くぼみ内部にまでピロール重合物が付着していることが確認された。

4端子法により、該繊維の電気抵抗を測定したところ、処理前には絶縁体であった繊維は $2.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な導電性を示した。

該繊維は、キャリアを用いた100℃での通常の染色後も、同等の優れた導電性を維持し、さらには摩擦や洗濯に対しても以下のように優れた導電性保持力を示した。

市販品粉末洗剤を用い、家庭用電気洗濯機で本繊維を5分間洗濯し、次いで5分間脱水した。このサイクルを3回繰り返した後、電気抵抗を測定したところ、 $8.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と処理前とほぼ同等の導電性を示した。

洗濯後の繊維表面を再度SEMで観察したところ、くぼみ内部に付着していたピロール重合物は、洗濯前と同様付着したままであるのが確認された。

実施例2

C型の異形口金を用いて、ポリエチレンテレフ

タレートを熔融紡糸し、第1図(b)に示す断面を有する繊維を得た。

該繊維を実施例1と同様に、20%塩化第二鉄溶液に10分間浸した後50℃で5分乾燥し、塩化第二鉄を付着させた。

次いで液温110℃のピロール液面上10cmにさらし、ピロールの蒸気をあてたところ、数秒で該繊維は黒色に変色し、ピロールの重合物が認められた。

4端子法により、該繊維の電気抵抗を測定したところ、処理前には絶縁体であった繊維は  $6.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  と良好な導電性を示した。

さらに、該繊維は、キャリアを用いた100℃での通常の染色後、実施例1と同様の耐洗濯テスト後において、  $3.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  の優れた導電性を示し、摩擦や洗濯に対して耐久性のあることが示された。

#### 比較例

通常の断面形状が円であるポリエチレンテレフタレート繊維を20%塩化鉄水溶液に含浸させた後、

水分を蒸発させ、繊維表面に、塩化鉄を付着させたポリエチレンテレフタレート繊維を得た。

該繊維を液温110度のピロール液面上10cmにさらし、ピロール蒸気をあてたところ5秒で繊維表面に黒色のピロールの重合物が生成した。

この状態で4端子法により電気抵抗を測定したところ、  $2.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  と良好な導電性を示した。

ついで、該繊維を実施例1と同様、キャリアを用いて染色したところ表面に生成付着していたピロールの重合物は繊維から脱離し、電気抵抗測定では、  $7.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  と著しい導電性の劣化が認められた。

繊維表面をSEMで観察したところ、洗濯前には繊維表面に付着していたピロール重合物が、洗濯後には、ほとんど脱落していることが確認された。

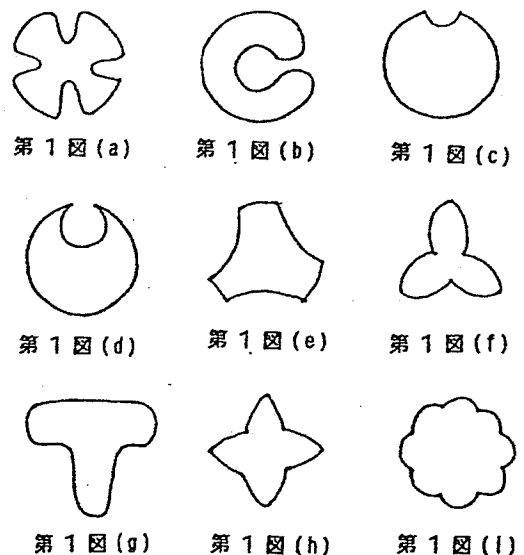
#### (発明の効果)

本発明により、高い導電性を有する繊維が、容易に得られる。特に、染色条件下での安定性、耐

摩擦性、耐洗濯性、耐久性に優れた導電性繊維が容易に得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～第1図(i)は、本発明において用いられうる異形断面繊維の代表例である。



第1図